

浙江省典型水稻产区土壤-水稻系统重金属 迁移特征及定量模型*

赵科理¹ 傅伟军^{1**} 戴巍¹ 叶正钱¹ 高伟²

(1. 浙江农林大学环境与资源学院 临安 311300; 2. 四川阿坝州九寨沟管理局 九寨沟 623400)

摘要 重金属在土壤-水稻系统中迁移转化规律越来越受到人们的关注。本研究采集浙江省3个不同区位(浙北南浔、浙中嵊州、浙南温岭)的水稻主产区土壤、水稻样品,基于水稻品种(杂交水稻和晚粳稻)进行重金属迁移转化的影响因子分析,明确主要驱动因子,建立定量评测模型并进行验证,以此掌握浙江省典型水稻产区重金属的迁移转化规律。研究表明,3个研究区土壤的理化性状存在差异,其中嵊州产区土壤的pH(均值为5.52)、有机质(均值为39.4 g·kg⁻¹)、重金属形态含量等均低于其他两个研究区;3个产区土壤和水稻中重金属含量也存在显著性差异,温岭产区土壤重金属(Cd、Cu、Zn)含量显著高于其他两个产区($P<0.05$),而嵊州产区的水稻重金属含量则显著高于南浔产区($P<0.05$);Cd和Zn富集系数高于Cu和Ni,嵊州产区的重金属富集系数(0.018~0.521)显著高于其他两个产区(南浔为0.004~0.143,温岭为0.007~0.269)。土壤重金属形态和土壤理化性质均显著影响不同品种的富集系数,其中土壤理化性质的作用相对较大。对数线性迁移模型能够预测实际产地环境中土壤-水稻系统重金属的有效性(富集系数),晚粳稻的预测结果优于杂交水稻,重金属Ni的预测效果(杂交水稻和晚粳稻的回归系数 r 分别达0.61、0.70, $P<0.01$)好于其他重金属,而杂交水稻重金属Cd的预测效果(r 值为0.21, $P>0.05$)偏低,需增加环境变量,并做进一步研究以提高预测精度。

关键词 土壤-水稻系统 重金属 迁移模型 控制因素 富集系数 风险评价

中图分类号: S511 文献标识码: A 文章编号: 1671-3990(2016)02-0226-09

Characteristics and quantitative model of heavy metal transfer in soil-rice systems in typical rice production areas of Zhejiang Province*

ZHAO Keli¹, FU Weijun^{1**}, DAI Wei¹, YE Zhengqian¹, GAO Wei²

(1. School of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang Agriculture and Forestry University, Lin'an 311300, China;

2. Jiuzhaigou National Park Administration, Aba Autonomous Prefecture, Sichuan Province, Jiuzhaigou 623400, China)

Abstract The understanding of characteristics of heavy metal transfer in soil-rice systems can improve soil quality in production areas and guide the safe production of rice. We collected soil and rice samples from three typical rice production areas (Nanxun, Shengzhou and Wenling) located in the northern, central and southern parts of Zhejiang Province. The controlling factors of heavy metal transfer were studied based on a transfer model set up for hybrid rice and japonica rice. The objective of the study was to identify transfer traits of heavy metals in soil-rice systems in typical rice production areas in Zhejiang Province and to guide safe agricultural production. The results suggested that the physico-chemical properties were different in the three areas. pH (mean value of 5.52), organic matter (mean value of 39.4 g·kg⁻¹), EC and heavy metal fractions contents in soil in Shengzhou area were lower than those in the other two production areas. Sand content of soil in Shengzhou

* 国家自然科学基金青年基金项目(41201538)和浙江省公益性项目(2014C32036)资助

** 通讯作者: 傅伟军, 主要研究方向为环境资源信息技术及其应用。E-mail: fuweijun@zafu.edu.cn

赵科理, 主要从事产地环境质量与食品安全研究。E-mail: kelizhao@zafu.edu.cn

收稿日期: 2015-09-14 接受日期: 2015-12-07

* Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41201538), the Public Welfare Project of Science and Technology Department of Zhejiang Province (No. 2014C32036)

** Corresponding author, E-mail: fuweijun@zafu.edu.cn

Received Sep. 14, 2015; accepted Dec. 7, 2015

area was higher than that in the other two areas. Heavy metals in soils and rice were significantly different from each other of rice production areas. Heavy metals (Cd, Cu and Zn) contents in soil in Wenling area were significantly higher than those in the other two areas. Then heavy metals contents in rice in Shengzhou area were significantly higher than those in Nanxun area ($P < 0.05$). No carbonate bound fraction of heavy metals was detected in the study. The corresponding contents of exchangeable, Fe-Mn oxide bound, organic bound, and residual fractions of heavy metals in Shengzhou were lower than those in the other two production areas due to the lowest total heavy metals contents in Shengzhou soil. The enrichment indexes (EI) of heavy metals were different in the three production areas. Generally, EIs of Cd and Zn were higher than those of Cu and Ni. Also EIs in Shengzhou area (range of 0.018–0.521) were significantly higher than those in the other two areas (range of 0.004–0.143 for Nanxun area and of 0.007–0.269 for Wenling area). Both soil physico-chemical properties and heavy metals fractions were important factors influencing heavy metal enrichment indexes. Compared with heavy metals fractions, soil physico-chemical properties contributed more to the movement of heavy metals in soil-rice systems. A log-linear model of heavy metals combined with the physico-chemical properties and heavy metal fractions well predicted the availability of heavy metals in soil-rice systems under practical production conditions. The accuracy of the model prediction for hybrid rice was better than that for japonica rice. The Ni (regression coefficient r was 0.61 and 0.70 at $P < 0.01$ for hybrid and japonica rice, respectively) model was better than that of other heavy metals. However, the accuracy of the model prediction of hybrid rice Cd content ($r = 0.21$ at $P > 0.05$) was poor. In that case, it was necessary to conduct further research in order to improve the accuracy of the model by either using more of the environmental variables or adjusting the variables.

Keywords Soil-rice system; Heavy metal; Transfer model; Controlling factor; Enrichment index; Risk evaluation

土壤是农作物生长的直接载体, 因此土壤中的有毒有害物质可以通过农作物吸收进入农产品。在众多污染物中, 土壤重金属因其持久性和生物难降解性等特点而被广泛关注^[1-4]。土壤重金属通过农作物根部吸收并在体内累积, 当其含量超过农产品的最大允许浓度时, 农产品的质量安全难以得到保障。因此土壤遭受的污染程度直接影响农产品的品质^[1]。

据报道, 我国每年被重金属污染而不能食用的粮食达 1 200 万 t^[5]。许多城市近郊土壤已受到不同程度的重金属污染。通过各种途径进入土壤中的重金属, 一旦超过土壤环境容量的界限, 不仅导致作物生长发育受阻, 产量下降, 致使粮食、蔬菜、水果等农产品中重金属含量超标, 更为严重的是有毒重金属通过食物链传递到人体中, 对人类的生命和健康构成严重威胁^[6-7]。

至今, 关于土壤-水稻系统重金属污染已经作了大量的研究。研究结果表明重金属在土壤-水稻系统中的迁移转换受到土壤理化性状、水稻生理特征、污染物浓度等多种因素影响^[8-12]。任红艳^[13]对宝山矿区农田土壤-水稻系统重金属污染进行监测得出矿区农业重金属污染极为严重, 水稻重金属含量与土壤重金属呈显著相关性; 而不同水稻品种, 对土壤重金属的迁移转换有显著性差异^[14]; 王恒^[15]对东北松花江流域受污水灌溉的水稻产区进行研究发现重金属污染主要来源于人类活动, 可用线性模型较好地预测 Pb、Cu、Ni 元素, 而对于 Cr 应用对数模型。实际大田环境下, 土壤受约束条件多元化, 区域

范围内的土壤、植株变异复杂, 重金属污染水平和土壤理化性质均存在着明显的空间异质性, 有必要进行产区环境下土壤-水稻系统的重金属迁移规律研究。

本文以浙江省典型产区土壤-水稻系统为研究对象, 采集足够的土壤、水稻样品, 以水稻基因型为建模对象, 重点研究土壤理化性状及重金属形态对土壤-水稻系统重金属迁移转化的影响, 评估各重金属元素的迁移模型, 为指导实际产区水稻安全生产提供依据。

1 材料与方法

1.1 研究区与采样概况

选取分别位于浙北、浙中和浙南的南浔(东经 120°04′~120°29′, 北纬 30°38′~30°56′)、嵊州(东经 120°28′~121°07′, 北纬 29°20′~29°50′)和温岭(东经 121°10′~121°44′, 北纬 28°13′~28°32′)为典型水稻研究区(图 1)。3 个研究区域都属于亚热带季风气候, 四季分明, 气候温和湿润, 全年平均气温 16 °C 左右, 年平均降水量 1 300 mm 左右。其中南浔产区以常规晚粳稻(Japonica rice)为主, 嵊州产区以杂交籼稻(Hybrid rice)为主, 温岭产区常规晚粳稻和杂交籼稻混合种植。南浔产区土壤以水稻土、潮土和红壤为主, 嵊州产区以红壤、黄壤、岩性土、潮土和水稻土为主, 温岭产区以水稻土、红壤、粗骨土和滨海盐土为主。

在水稻收获季节, 利用 GPS 导航, 考虑不同的土壤类型和采样分布的均匀性, 选定采样点, 在每

个采样点周围的 10 m 半径圆形范围内设置 5 个子采样点, 各子采样点用竹铲子采取耕层(0~15 cm)土壤 1 kg 左右, 对应的水稻样品 500 g 左右, 混匀子采样

点样品做为该采样点样品。分别在南浔、嵊州和温岭采集水稻田土壤及对应的水稻籽粒样品 100 对、94 对和 96 对, 具体采样地点见图 1。

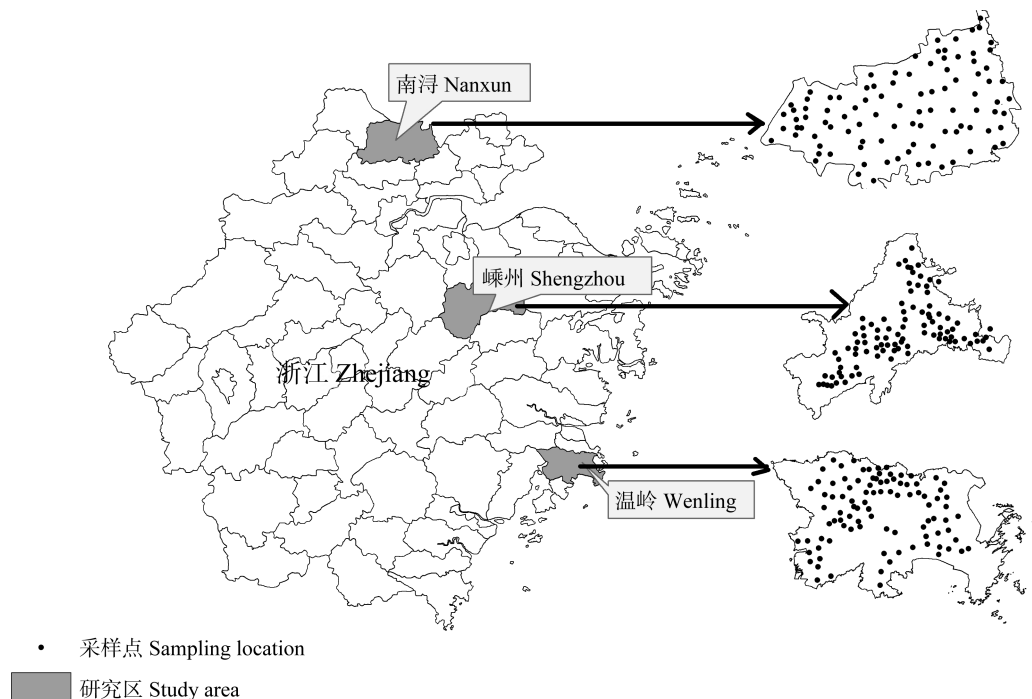


图 1 研究区及采样点分布图

Fig. 1 Spatial distribution map of study areas and sampling sites

1.2 样品测定分析

土壤样品在室温下自然风干, 并研磨过 2 mm 尼龙筛用于土壤理化性质分析。再从上述过筛的土壤样品中取出一部分, 用玛瑙研钵研磨过 100 目的筛子, 保存备用。

土壤理化性状的测定均采用常规分析方法^[16]。土壤重金属全量采用 HF-HNO₃-HClO₄ 三酸消解法测定, 重金属 Cu、Ni、Pb 和 Zn 含量采用火焰原子吸收分光光度法(FAAS, Perkin Elmer AA800, USA)测定, Cd 含量采用石墨炉原子吸收分光光度法(GFAAS, Perkin Elmer AA800, USA)测定。

土壤重金属形态含量测定, 参考目前普遍采用的 Tessier 连续提取法^[17], 该法所提取的重金属形态主要包括交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态和残渣态。土壤 Cd 各形态含量、交换态和有机态 Ni 的测定采用石墨炉原子吸收分光光度法(GFAAS, Perkin Elmer AA800, USA), 其余元素各形态测定采用火焰原子吸收分光光度法(FAAS, Perkin Elmer AA800, USA)。

水稻植株样品在烘箱内 105 °C 杀青 1 h, 在 70 °C 下烘干至恒重。然后脱壳, 去精, 磨碎, 用塑封袋装好, 保存备用。水稻重金属采用 HNO₃-H₂O₂ 消解, 重

金属 Zn 的含量采用火焰原子吸收分光光度法(FAAS, Perkin Elmer AA800, USA)测定, Cd、Cu、Ni 和 Pb 含量采用石墨炉原子吸收分光光度法(GFAAS, Perkin Elmer AA800, USA)测定。

1.3 数据分析及迁移模型

由于水稻中 Pb 的含量低于仪器检测线, 故本研究未对土壤-水稻系统的 Pb 进行统计分析与建模。土壤和水稻数据的描述统计分析, 正态分布检验、差异显著性的方差分析, 相关显著性检验, 以及相关模型分析等均采用 SPSS 18.0 软件。

杂交水稻选取嵊州为研究区域, 常规晚粳稻则以南浔为研究区域。采用重金属富集系数(水稻重金属含量/土壤该重金属含量)代表其迁移能力^[18], 土壤重金属形态和理化性质作为影响因子。

以往众多研究结果表明, 土壤作物中重金属的相关模型主要有线性模型、指数模型和对数模型 3 大类^[19-24], 且在土壤重金属含量较低时, 通常表现为线性关系^[25]。在这 3 种模型中, 指数模型和对数模型存在一定的联系, 可以通过数学方法相互转换, 因此土壤作物系统中重金属相关模型可以归纳为线性模型和对数线性模型。

有鉴于此, 本研究对两个水稻品种的两个重金

属均进行了线性和对数线性拟合。最终选取拟合效果最理想的模型。本研究土壤-水稻系统重金属最佳迁移模型表达式如下:

$$\ln EI = a \ln I + b \ln II + c \ln III + d \ln IV + e pH + f OM + g EC + h Sand + i Silt + j Clay + k \quad (1)$$

式中: EI 为重金属富集系数, I、II、III和IV分别表示重金属交换态、铁锰结合态、有机结合态和残渣态, a 、 b 、 c 、...、 k 为模型回归系数, OM 为土壤有机质含量, EC 为电导率, Sand、Silt 和 Clay 分别表示砂粒、粉粒和黏粒的含量。

2 结果与分析

2.1 产区土壤理化性状分析

土壤理化性状在 3 个产区之间存在一定差异, 嵊州产区的土壤 pH 均值为 5.52, 有机质含量均值为 $39.4 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 分别低于南浔和温岭产区(表 1); 同时, 该产区的电导率、粉粒和黏粒含量也低于其他两个产区; 而土壤砂粒含量显著高于($P < 0.05$)南浔和温岭产区。这些土壤性质的差异导致了产区重金属富集系数之间的不同。

表 1 研究区水稻田土壤理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of the paddy soils in the study areas

研究区 Study area	pH	有机质 Organic matter ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	电导率 Electrical conductivity ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	砂粒 Sand (%)	粉粒 Silt (%)	黏粒 Clay (%)
南浔 Nanxun	6.15±0.62a	41.0±12.0a	385±163a	1.08±2.09c	73.87±6.75a	21.78±5.27b
嵊州 Shengzhou	5.52±0.63a	39.4±9.6a	172±11b	15.24±12.30a	49.33±13.61b	20.90±4.64b
温岭 Wenling	5.73±0.79a	43.3±12.7a	254±163b	4.89±6.15b	62.10±10.25ab	28.28±5.52a

表中数据为平均值±标准差, 同列不同字母表示在 0.05 水平差异显著。下同。Values are means ± SD. Different small letters mean significant difference at 0.05 level. The same below.

2.2 土壤和水稻中重金属全量比较

3 个研究区的土壤重金属含量存在显著差异。与其他两个产区相比, 嵊州产区土壤重金属含量最低(表 2)。通过 Duncan 多重比较显著性检验分析, 结果表明温岭产区土壤 Cd、Cu 和 Zn 含量显著高于南浔和嵊州产区土壤相应重金属含量, 而南浔和嵊州土壤重金属含量差异不显著。

3 个产区水稻重金属含量总体上从高到低为: 嵊州>温岭>南浔(表 2)。方差分析结果表明 3 个产区水稻重金属含量均存在显著性差异。温岭和嵊州水

稻 Cd、Cu 和 Zn 含量显著高于南浔相应重金属含量; 南浔、嵊州和温岭水稻 Ni 含量具有显著差异; 而温岭和嵊州水稻重金属 Cd、Cu 和 Zn 含量差异不显著。

3 个研究区的土壤和水稻中重金属含量的分布规律并不一致。嵊州产区土壤重金属含量低于温岭和南浔产区, 然而该产区水稻中重金属含量却高于其他两个产区, 说明嵊州土壤-水稻系统中重金属的生物有效性较高, 具有潜在的水稻重金属污染风险, 同时也表明土壤重金属全量不能较好地表征重金属的生物有效性。

表 2 研究区土壤和水稻重金属全量

Table 2 Total heavy metals contents of the paddy soils and rice in the study areas

研究区 Study area	土壤含量 Soil content ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)				水稻含量 Rice content ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)			
	Cd	Cu	Ni	Zn	Cd	Cu	Ni	Zn
南浔 Nanxun	0.21±0.07b	31.06±7.45b	32.14±6.75a	106.82±30.05b	0.01±0.015b	2.49±0.74b	0.13±0.173c	14.28±2.70b
嵊州 Shengzhou	0.20±0.09b	28.64±13.36b	27.03±22.04a	98.74±32.06b	0.09±0.10a	2.98±1.08a	0.35±0.28a	22.41±3.54a
温岭 Wenling	0.31±0.38a	41.13±19.74a	33.89±12.69a	137.03±33.83a	0.07±0.105a	3.09±0.96a	0.22±0.23b	20.69±4.71a

2.3 土壤重金属形态含量分析

3 个产区土壤中碳酸盐结合态重金属含量低于仪器的检测限, 未能检出, 这是由于 3 个产区土壤均属于酸性土壤, 碳酸盐结合态的重金属含量低。

南浔和嵊州产区土壤 Cd 的交换态平均含量分别为 $0.099 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.093 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd 的铁锰结合态平均含量分别为 $0.063 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.068 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd 的有机结合态平均含量分别为 $0.009 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

和 $0.010 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cd 的残渣态平均含量分别为 $0.015 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.017 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (表 3)。与以上两个产区相比, 温岭土壤 Cd 非残渣态(交换态、铁锰结合态和有机结合态)的含量均高于南浔和嵊州, 而残渣态含量则低于南浔和嵊州。

3 个产区土壤 Cu 的交换态含量由于低于仪器检测极限而未能检出, Cu 的铁锰结合态平均含量分别为 $7.41 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $2.74 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $6.85 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cu 的

表3 研究区土壤中重金属形态的含量

Table 3 Contents of heavy metal fractions in paddy soils of the study areas

mg·kg⁻¹

元素 Metals		交换态 Exchangeable fraction		铁锰结合态 Fe-Mn oxide bound fraction		有机结合态 Organic bound fraction		残渣态 Residual fraction	
		平均值±标准差 Mean±SD	范围 Range	平均值±标准差 Mean±SD	范围 Range	平均值±标准差 Mean±SD	范围 Range	平均值±标准差 Mean±SD	范围 Range
南浔 Nanxun	Cd	0.099±0.040	0.026~0.376	0.063±0.038	0.031~0.378	0.009±0.005	0.004~0.048	0.015±0.005	0.009~0.039
	Cu	—	—	7.41±3.83	3.54~39.82	8.71±6.15	3.66~64.25	15.63±2.62	9.93~25.29
	Ni	0.51±0.44	0.003~2.07	5.63±2.43	2.65~25.24	2.58±0.82	1.09~8.42	22.57±4.12	13.77~29.88
	Zn	2.22±5.51	0.01~49.83	28.40±16.61	15.91~132.90	8.64±3.46	4.23~29.76	59.64±12.04	35.51~90.20
嵊州 Shengzhou	Cd	0.093±0.050	0.029~0.464	0.068±0.047	0.026~0.404	0.010±0.006	0.002~0.046	0.017±0.005	0.000~0.028
	Cu	—	—	2.74±2.54	0.66~17.67	4.78±3.16	1.09~20.44	14.28±6.18	6.93~43.31
	Ni	0.58±0.62	0.04~3.88	1.83±1.47	0.05~7.39	1.46±0.99	0.35~4.53	19.45±16.02	4.50~85.02
	Zn	4.89±6.33	0.06~49.58	13.29±9.76	3.78~71.81	4.81±2.14	1.26~15.60	54.31±16.10	27.37~112.69
温岭 Wenling	Cd	0.147±0.228	0.018~2.033	0.087±0.046	0.018~0.409	0.014±0.009	0.005~0.069	0.015±0.008	0.008~0.076
	Cu	—	—	6.85±5.86	0.23~44.31	9.33±8.61	2.12~70.95	19.74±6.13	8.57~51.57
	Ni	1.51±2.93	0~24.36	3.87±1.92	0.43~9.22	2.33±0.95	0.73~6.04	20.89±7.55	4.66~38.42
	Zn	6.06±8.10	0.02~47.27	20.55±10.53	3.70~88.53	8.53±3.73	2.35~21.06	80.27±14.30	39.91~127.2

—: 重金属含量未能检出。— indicates the contents of heavy metals is not checked out.

有机结合态平均含量分别为 8.71 mg·kg⁻¹、4.78 mg·kg⁻¹ 和 9.33 mg·kg⁻¹, Cu 的残渣态平均含量分别为 15.63 mg·kg⁻¹、14.28 mg·kg⁻¹ 和 19.74 mg·kg⁻¹。3 个产区中, 嵊州土壤 Cu 各形态含量均低于南浔和温岭。与土壤 Cu 含量情况类似, 而温岭 Zn 的交换态和残渣态含量最高。

2.4 土壤-水稻系统中重金属富集系数比较

土壤-水稻系统重金属的富集系数在嵊州产区和温岭产区遵循相似的分布规律(图 2), 两产区重金属 Cd 的富集系数最高, 分别为 0.521 和 0.269; Zn 的富集系数其次, 分别为 0.245 和 0.160; Cu 和 Ni 的富集系数相对较小。在南浔产区, Zn 的富集系数最高(0.143), Cu 居第二, 其次是 Cd 和 Ni。

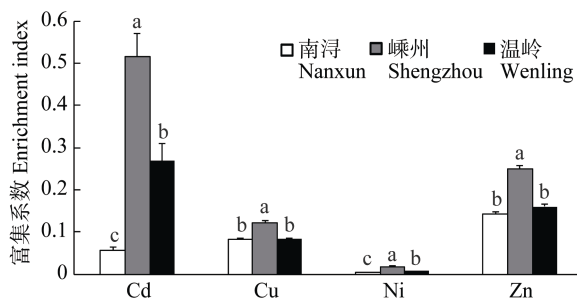


图2 研究区土壤-水稻系统中重金属的富集系数

Fig. 2 Enrichment indexes of heavy metals in soil-rice system in the study areas

同一元素的不同小写字母表示 0.05 的显著性差异。

Different small letters for the same heavy metal mean significant difference at 0.05 level.

3 个产区的重金属富集系数存在明显差异。方差分析结果显示嵊州产区重金属的富集系数显著

($P<0.05$)高于南浔和温岭产区对应重金属的富集系数, 南浔和温岭产区 Cd 和 Ni 的富集系数也存在显著性($P<0.05$)差异, 而 Cu 和 Zn 的富集系数则差异不显著, 因此, 3 个产区土壤-水稻系统重金属迁移能力依次为嵊州产区>温岭产区>南浔产区。

2.5 预测模型分析

采用土壤重金属形态、理化性状以及两者相结合, 利用最佳拟合模型对不同水稻品种的重金属富集系数进行了预测分析(表 4)。迁移模型的拟合程度(R)因水稻品种不同而存在差异, 各重金属间也各不相同。以重金属 Cd 为例, 其相应形态和土壤性质对杂交水稻 Cd 的拟合模型 R 分别为 0.65 和 0.56, 达到极显著水平。重金属形态和土壤性质对晚粳稻 Cd 拟合模型的确定系数 R 分别为 0.50 和 0.76, 也具有极显著性水平, 不同的是土壤性质的拟合程度明显高于重金属形态。重金属形态和土壤性质对杂交水稻 Cu 的拟合模型均达到极显著性水平, 土壤性质对常规晚粳稻 Cu 具有极显著拟合水平, 而重金属形态的拟合模型只达到显著性水平。与 Cd 和 Cu 相比, 重金属形态对杂交水稻 Ni 的拟合程度不显著($R=0.20$), 而土壤性状对杂交水稻 Ni 的拟合达到极显著水平, 同时, 重金属形态和土壤性质对晚粳稻 Ni 的拟合模型均具有极显著性水平。重金属 Zn 的迁移模型均具有极显著拟合水平, 表明两个水稻品种 Zn 的迁移均受 Zn 形态含量和土壤理化性质的影响。

表 5 为重金属形态和土壤理化性质联合拟合模型中各因子的回归系数。本研究采用温岭产区的两个水稻品种对迁移模型做了检验分析(图 3)。除了杂

表 4 不同水稻品种土壤-水稻系统重金属最佳迁移模型的决定系数(R)

Table 4 Determinant coefficients (R) of the transfer models for heavy metals in soil-rice system for different rice cultivars

因子 Factor	杂交水稻 Hybrid rice				常规晚粳稻 Japonica rice			
	Cd	Cu	Ni	Zn	Cd	Cu	Ni	Zn
重金属形态 Heavy metal form	0.65**	0.55**	0.20 ^{NS}	0.57**	0.50**	0.31*	0.65**	0.73**
土壤理化性质 Soil physicochemical properties	0.56**	0.68**	0.70**	0.73**	0.76**	0.72**	0.63**	0.60**
重金属形态+土壤理化性质 Heavy metal form + soil physicochemical properties	0.72**	0.83**	0.76**	0.78**	0.81**	0.76**	0.70**	0.78**

NS 表示回归模型未达到 0.05 显著性水平, *和**分别表示回归模式在 0.05 和 0.01 水平显著。NS indicates that the regression model is not significant at 0.05 level. * and ** indicate that the regression model is significant at 0.05 and 0.01 levels, respectively.

表 5 不同水稻品种土壤-水稻系统重金属迁移模型的回归系数

Table 5 Regression coefficients of transfer models for heavy metals in soil-rice system of different rice cultivars

水稻品种 Rice cultivar	重金属 Heavy metal	交换态 Exchangeable	铁锰结合态 Fe-Mn Oxide bound	有机结合态 Organic bound	残渣态 Residual	pH	有机质 Organic matter	电导率 Electrical conductivity	砂粒 Sand	粉粒 Silt	黏粒 Clay	常数 Constant
杂交水稻 Hybrid rice	Cd	5.99	6.69	-0.83	0.92	-0.39	-0.016	-0.002 0	-0.005	0.005	-0.039	12.99
	Cu	—	-0.93	0.91	0.84	-0.15	-0.170	-0.002 3	0.011	0.013	-0.024	-0.89
	Ni	-0.48	-0.36	-0.01	-6.55	-0.88	-0.250	-0.002 7	0.001	-0.005	-0.037	-0.97
	Zn	0.08	-0.18	0.09	0.61	-0.05	0.087	-0.000 9	0.009	0.012	-0.027	-1.19
晚粳稻 Japonica Rice	Cd	1.48	1.51	0.22	-0.28	-0.51	-0.190	-0.000 8	-0.008	-0.010	-0.011	4.57
	Cu	—	-0.69	-0.43	-0.95	-0.16	-0.074	-0.000 2	0.019	-0.001	-0.028	-2.76
	Ni	0.15	-0.72	-0.88	-4.27	-0.06	0.008	-0.000 1	0.064	0.005	-0.024	-9.51
	Zn	0.06	-1.62	-0.45	-2.46	-0.06	-0.052	-0.000 1	-0.016	-0.010	-0.016	-4.47

交水稻 Cd 以外, 其他重金属的相关系数(实测值与预测值)均达到极显著相关性水平。以重金属 Cd 为例, 杂交水稻预测值和实测值的相关性低($r=0.21$, $P>0.05$), 说明杂交水稻 Cd 的迁移模型预测能力较差, 而常规晚粳稻的相关系数达 0.52($P<0.01$)。当两个水稻品种 Cd 的富集系数较低时, 模型预测值高于实测值; 而随着富集系数增大, 预测值则低于实测值, 两者之间有一个明显的分界点, 杂交水稻富集系数 0.2 为界, 晚粳稻 0.1 为界。杂交水稻和晚粳稻 Cu 的相关系数达到极显著, 杂交水稻的预测值存在低估实测值的现象, 并且随着富集系数增大, 两者偏差逐渐增大。与其他重金属相比, Ni 的预测结果最好, 杂交水稻和晚粳稻模型的预测能力分别为 0.61 和 0.70($P<0.01$)。Zn 迁移模型的预测能力则和 Cu 相当, 但在低富集系数时, 两种水稻模型的预测值均高于实测值。

3 讨论与结论

土壤理化性状对重金属的迁移转化起着重要作用^[8]。本研究中嵊州产区的低 pH、低有机质含量和电导率可促进重金属在土壤-水稻中的迁移吸收^[26]。与嵊州产区相反, 南浔和温岭产区较高的土壤 pH、电导率以及粉黏质地均不利于土壤-水稻系统重金属富集。因此, 虽然嵊州产地土壤重金属全量在 3

个产区中最低, 但是其水稻重金属含量在 3 个产区中最高。

3 个产区 Cd 和 Zn 的富集系数高于 Cu 和 Ni 的富集系数, 说明土壤-水稻系统重金属 Cd 和 Zn 的迁移能力相对较高, 生物有效性较强。土壤非残渣态(交换态、铁锰结合态和有机结合态)对水稻 Cd 和 Zn 均具有一定程度的生物有效性, 这些形态在研究区土壤中含量较高, 以土壤 Cd 为例, 南浔、嵊州和温岭 Cd 非残渣态的比例分别占总量的 91.6%、90.2%和 92.8%(未显示), 而作为水稻 Ni 有效形态的土壤 Ni 交换态含量极低, 南浔、嵊州和温岭分别仅占土壤 Ni 总量的 1.8%、2.5%和 4.7%(未显示)。这与前人的研究结果较为一致。Zhu 等^[27]的研究表明, 水稻与土壤中重金属 Cd 含量的相关性不显著, 而与不同提取液提取的 Cd 含量有较好的相关性。王恒^[15]的研究报道称重金属 Zn、Cd 的富集系数显著高于 Cu、Ni 等其他元素。

本研究采用线性和对数线性模型的结合, 较好地拟合了富集系数与土壤重金属形态和理化性状的函数关系。Wang 等^[28]采用线性模型较好地预测了稻米中 Pb、Cu 和 Ni 的含量, 采用对数线性模型较好地预测了稻米中 Cd 和 Cr 的含量。总体而言, 土壤理化性质的拟合模型优于相关重金属形态的拟合模型, 以重金属 Ni 为例, 土壤理化性状对杂交水稻和晚粳

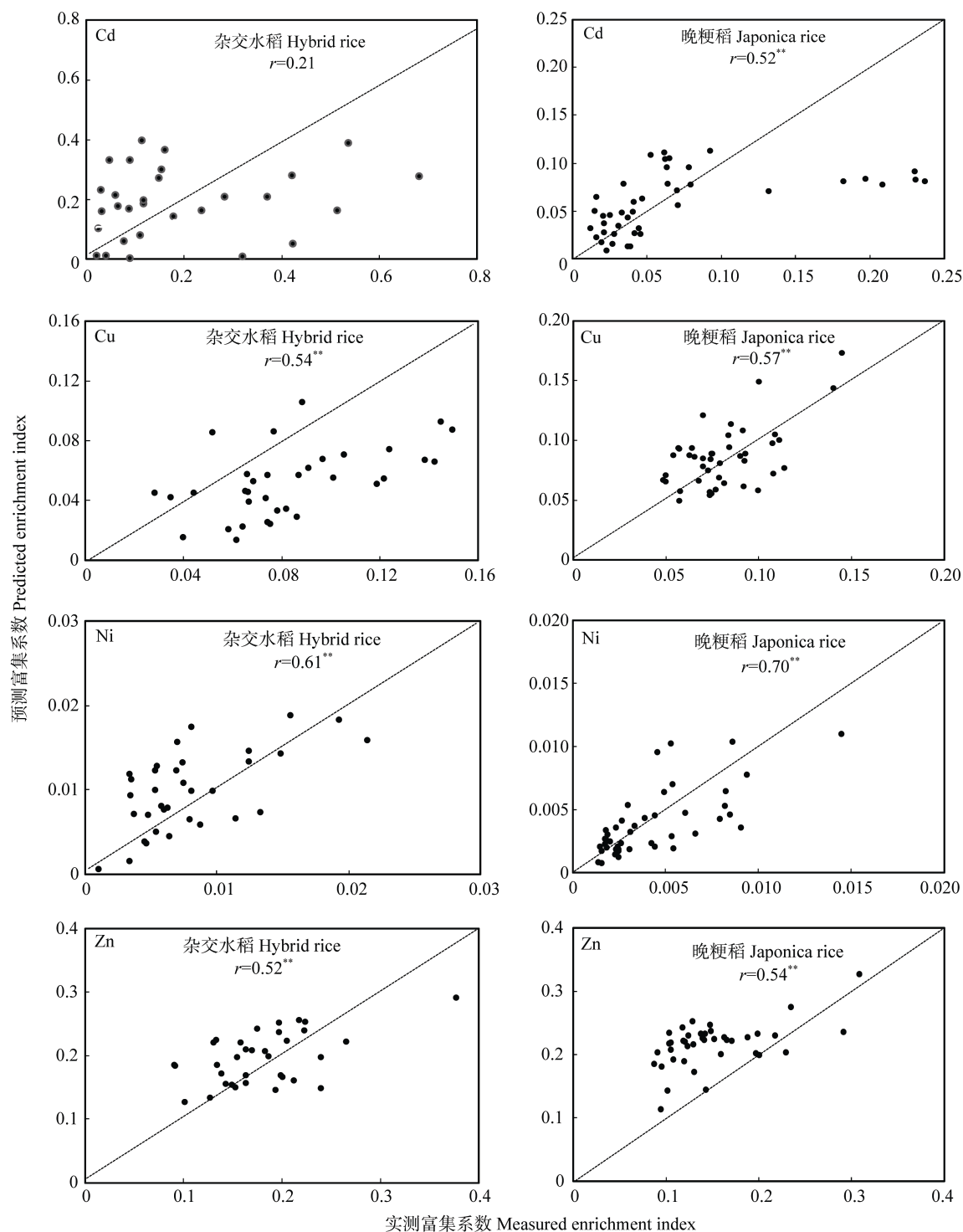


图3 基于最佳迁移模型的温岭产区土壤-水稻系统重金属富集系数的预测结果

Fig. 3 Predicted results of enrichment indexes for heavy metals in the soil-rice system of Wenling based on the best transfer model

稻的拟合均达到极显著水平,而土壤重金属形态对杂交水稻的拟合不显著,对晚粳稻的拟合系数低于土壤理化性状。表明土壤理化性质对该系统重金属迁移转化的驱动效应大于重金属有效形态含量。在这3类模型比较中,以重金属形态和土壤理化性质联合模型拟合程度最高,两个水稻品种拟合模型均达到极显著水平。

虽然拟合模型达到显著性拟合水平,但其决定系数 R (最高值=0.83) 低于以往盆栽试验和小区试验的研究结果^[29-31]。这是由于实际的水稻产区是一个复杂的生态系统,土壤重金属含量、理化性质、生产经营方式等都存在空间异质性。本研究中,重点考虑了土壤重金属有效形态和土壤理化性质(pH、有机质、电导、颗粒组分)等因素的影响,而某些因子

的影响虽未达到显著性水平,但其或多或少对重金属迁移存在影响,例如,土壤氧化还原电位、含磷量等其他土壤理化性质对重金属的有效性也具有一定影响^[32-35],在模型拟合中考虑这些因子的作用,可提高模型的拟合效果。同时,本研究中的迁移模型因水稻品种和重金属种类的不同而有差异,这些模型能够较好地预测实际产地环境中土壤-水稻系统重金属的有效性(富集系数),其预测能力也因水稻品种和重金属种类的不同而存在差异,晚粳稻的预测结果比杂交水稻好,重金属 Ni 的预测效果好于其他重金属。然而,重金属迁移模型也存在高估低富集系数的现象,局部误差较大,尤其是重金属 Cd。因此,本研究基于水稻品种和重金属种类的迁移模型,尚有待进一步改进和调试,以提高模型的预测水平和实际应用能力。

参考文献 References

- [1] Li P J, Wang X, Allinson G, et al. Risk assessment of heavy metals in soil previously irrigated with industrial wastewater in Shenyang, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(1): 516-521
- [2] Jalali M, Khanlari Z V. Environmental contamination of Zn, Cd, Ni, Cu and Pb from industrial areas in Hamadan Province, western Iran[J]. *Environmental Geology*, 2008, 55(7): 1537-1543
- [3] Zhao K L, Fu W J, Ye Z Q, et al. Contamination and spatial variation of heavy metals in the soil-rice system in Nanxun County, southeastern China[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2015, 12(2): 1577-1594
- [4] 赵科理. 土壤-水稻系统重金属空间对应关系和定量模型研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010
Zhao K L. Spatial relationships of heavy metals in soil-rice system and the quantitative model[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010
- [5] 周启星. 健康土壤学——土壤健康质量与农产品安全[M]. 北京: 科学出版社, 2005
Zhou Q X. Healthy Soil Science — Soil Health Quality and Agricultural Product Safety[M]. Beijing: Science Press, 2005
- [6] Chen T, Liu X M, Zhu M Z, et al. Identification of trace element sources and associated risk assessment in vegetable soils of the urban-rural transitional area of Hangzhou, China[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 151(1): 67-78
- [7] 黄芳. 水土污染空间分析及源辨析[D]. 杭州: 浙江大学, 2010
Huang F. Spatial analysis of water/soil pollutions and source identification[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2010
- [8] 韦朝阳, 陈同斌. 重金属超富集植物及植物修复技术研究进展[J]. *生态学报*, 2001, 21(7): 1196-1203
Wei C Y, Chen T B. Hyperaccumulators and phytoremediation of heavy metal contaminated soil: A review of studies in China and abroad[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2001, 21(7): 1196-1203
- [9] Liu J G, Li K Q, Xu J K, et al. Interaction of Cd and five mineral nutrients for uptake and accumulation in different rice cultivars and genotypes[J]. *Field Crops Research*, 2003, 83(3): 271-281
- [10] Li Z W, Li L Q, Pan G X, et al. Bioavailability of Cd in a soil-rice system in China: Soil type versus genotype effects[J]. *Plant and Soil*, 2005, 271(1): 165-173
- [11] Basta N T, Ryan J A, Chaney R L. Trace element chemistry in residual-treated soil: Key concepts and metal bioavailability[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2005, 34(1): 49-63
- [12] 汤丽玲. 作物吸收 Cd 的影响因素分析及籽实 Cd 含量的预测[J]. *农业环境科学学报*, 2007, 26(2): 699-703
Tang L L. Effects of soil properties on crop Cd uptake and prediction of Cd concentration in grains[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2): 699-703
- [13] 任艳红. 宝山矿区农田土壤-水稻系统重金属污染的遥感监测[D]. 南京: 南京农业大学, 2008
Ren Y H. Use of hyper/multiple-spectral data on monitoring heavy metal pollution in soil-rice system nearby Baoshan mines[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2008
- [14] 韩立娜, 居学海, 张长波, 等. 水稻镉离子流速的基因型差异及其与镉积累量的关系研究[J]. *农业环境科学学报*, 2014, 33(1): 37-42
Han L N, Ju X H, Zhang C B, et al. Genotypic variation of Cd²⁺ flux and its relationship with Cd accumulation in rice plant[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(1): 37-42
- [15] 王恒. 吉林省土壤-水稻系统环境质量分析评估及重金属复合污染研究[D]. 长春: 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 2014
Wang H. Soil quality and heavy metals contamination in soil-rice system in Jilin Province[D]. Changchun: Northeast Institute of Geography and Agroecology Chinese Academy of Sciences, 2014
- [16] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 2007: 25-99
Bao S D. Soil and Agricultural Chemistry Analysis[M]. Beijing: China Agricultural Press, 2007: 25-99
- [17] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851
- [18] Lee C G, Chon H T, Jung M C. Heavy metal contamination in the vicinity of the Daduk Au-Ag-Pb-Zn mine in Korea[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(11/12): 1377-1386
- [19] Nan Z R, Li J J, Zhang J M, et al. Cadmium and zinc interactions and their transfer in soil-crop system under actual field conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2002, 285(1/3): 187-195
- [20] Yanai J, Zhao F J, McGrath S, et al. Effect of soil characteristics on Cd uptake by the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens*[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 139(1): 167-175

- [21] Lavado R S, Rodríguez M, Alvarez R, et al. Transfer of potentially toxic elements from biosolid-treated soils to maize and wheat crops[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2007, 118(1/4): 312–318
- [22] Karami M, Afyuni M, Khoshgoftarmansh A H, et al. Grain zinc, iron and copper concentrations of wheat grown in central Iran and their relationships with soil and climate variables[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(22): 10876–10882
- [23] Römken P F A M, Guo H Y, Chu C L, et al. Prediction of cadmium uptake by brown rice and derivation of soil-plant transfer models to improve soil protection guidelines[J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(8/9): 2435–2444
- [24] Zhang M K, Liu Z Y, Wang H. Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2010, 41(7): 820–831
- [25] Dudka S, Piotrowska M, Terelak H. Transfer of cadmium, lead and zinc from industrially contaminated soil to crop plants: A field study[J]. *Environmental Pollution*, 1996, 94(2): 181–188
- [26] Zhao K L, Liu X M, Xu J M, et al. Heavy metal contaminations in a soil-rice system: Identification of spatial dependence in relation to soil properties of paddy field[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1/3): 778–787
- [27] Zhu Q H, Huang D Y, Liu S L, et al. Assessment of single extraction methods for evaluating the immobilization effect of amendments on cadmium in contaminated acidic paddy soil[J]. *Plant Soil and Environment*, 2012, 58(2): 98–103
- [28] Wang H, Wang Y, Liu J S, et al. Toxic effects of combined accumulation of heavy metals (Pb, Cd and Cu) on rice[J]. *Research on Crops*, 2013, 14(4): 995–1000
- [29] 吴春发. 复合污染土壤环境安全预测预警研究——以浙江省富阳市某污染场地为例[D]. 杭州: 浙江大学, 2008
- Wu C F. Prediction and early-warning for soil environmental safety in a mixed contaminated area — A case study in Fuyang City, Zhejiang Province, China[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008
- [30] 陈思萱. 土壤重金属污染时空模拟与环境风险预警研究[D]. 长沙: 中南大学, 2014
- Chen S X. Spatial-temporal modeling of heavy metal pollution in soil and its environmental risk warning[D]. Changsha: Central South University, 2014
- [31] 程旺大, 姚海根, 吴伟, 等. 土壤-水稻体系中的重金属污染及其控制[J]. *中国农业科技导报*, 2005, 7(4): 51–54
- Cheng W D, Yao H G, Wu W, et al. Heavy metal pollution and its countermeasures in soil-rice system[J]. *Review of China Agricultural Science and Technology*, 2005, 7(4): 51–54
- [32] Reddy C N, Patrick W H J. Effect of redox potential and pH on the uptake of cadmium and lead by rice plants[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1977, 6(3): 259–262
- [33] Kitagishi K, Yamane I. Heavy Metal Pollution in Soils of Japan[M]. Tokyo: Japan Scientific Societies Press, 1981
- [34] Haldar M, Mandal L N. Effect of phosphorus and zinc on the growth and phosphorus, zinc, copper, iron and manganese nutrition of rice[J]. *Plant and Soil*, 1981, 59(3): 415–425
- [35] McLaughlin M J, Palmer L T, Tiller K G, et al. Increased soil salinity causes elevated cadmium concentrations in field-grown potato tubers[J]. *Journal of Environmental Quality*, 1994, 23(5): 1013–1018